

УДК 54-126: 678.072: 678.046.7

Структура і властивості

## Влияние эпоксифункционализированных ПОСС на химическую структуру и вязкоупругие свойства нанокомпозитов на основе сетчатых полициануратов

О.П. Григорьева<sup>1</sup>, О.Н. Старостенко<sup>1</sup>, К.Г. Гусакова<sup>1</sup>, А.М. Файнлейб<sup>1</sup>, J.M. Saiter<sup>2</sup>, V. Youssef<sup>2,3</sup>, D. Grande<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>AMME-LECAP International Lab EA 4528 Universite de Rouen  
76801 Saint Etienne du Rouvray, France

<sup>3</sup>INSA de Rouen, BP 08 Av. de l'Universite  
76801, Saint Etienne du Rouvray, France

<sup>4</sup>Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne  
94320, 2-8, rue Henri Dunant, Thiais, France

*Методом in situ реакционного формования синтезированы и исследованы органо-неорганические нанокомпозиты на основе термостойких сетчатых полициануратов (ПЦ), наполненных эпоксифункционализированными полиэдральными олигомерными силсесквиоксанами (эпокси-ПОСС), содержащими от одной до восьми функциональных эпоксидных групп. Методом Фурье инфракрасной (ИК) спектроскопии изучена кинетика химических процессов, происходящих при in situ реакционном формовании данных нанокомпозитов. Установлено, что в процессе синтеза параллельно протекают реакция полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с образованием ПЦ-сетки и химическое взаимодействие цианатных групп ДЦБЕ с эпоксидными группами эпокси-ПОСС. Обнаружен каталитический эффект эпокси-ПОСС на реакцию полициклотримеризации ДЦБЕ. Установлено, что скорость формирования циануратных циклов, а также конечная конверсия цианатных групп зависят от содержания реакционноспособных групп в эпокси-ПОСС. Методом динамического механического термического анализа (ДМТА) установлено влияние содержания и типа нанонаполнителя на вязкоупругие свойства и микрофазовую структуру синтезированных нанокомпозитов. Показано, что введение 2–10 % мас. ПОСС в ПЦ, как правило, обуславливает формирование гибридных фрагментов в ПЦ/эпокси-ПОСС сетке, что приводит к некоторому разупорядочению сетчатой структуры ПЦ-матрицы, способствует повышению подвижности сегментов ее макромолекул и, соответственно, уменьшению величины кажущейся энергии активации процесса стеклования и некоторому снижению величины температуры стеклования. Зафиксировано существенное увеличение величины модуля упругости для ряда образцов нанокомпозитов, содержащих 2 и 5 % мас. эпокси-ПОСС.*

**Ключевые слова:** полимерные нанокомпозиты, эпоксифункционализированные ПОСС, *in situ* реакционное формование, термостойкие полицианураты, вязкоупругие свойства.

### Введение.

За последние 5–10 лет органо-неорганические нанокомпозиты (ОННК) стали объектом многочисленных научных исследований, поскольку ОННК благодаря сочетанию органической и неорганической составляющих характеризуются усовершенствованным комплексом физико-химических и механических свойств, который можно существенно и целенаправленно изменять путем варьирования химической

природы и соотношения их компонентов [1]. При получении ОННК перспективным является применение нанонаполнителя, способного ковалентно связываться с полимерной матрицей. К такому типу нанонаполнителей относятся, так называемые, функционализированные полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) [1–10]. ПОСС – это класс химических соединений эмпирической формулы  $[RSiO_{1.5}]_n$  с

неорганическим силесквиоксановым каркасом полиэдрального строения  $[\text{SiO}_{1.5}]_n$  и одинаковыми или различными периферийными заместителями  $R$ , в состав которых могут входить как реакционноспособные, так и нереакционноспособные функциональные группы [6]. Разнообразие молекул ПОСС огромно именно благодаря возможности широкого варьирования строения заместителей у атомов кремния. Следовательно, ПОСС пригодны для создания ОННК, в которых неорганическая составляющая может быть диспергирована в полимерной матрице практически на молекулярном уровне, поскольку размер молекул ПОСС составляет 1–5 нм [7]. При этом неорганический силесквиоксановый каркас ПОСС за счет органических периферийных заместителей приобретает повышенную совместимость с мономерами или полимерами [6–8]. Наиболее интенсивно развиваются исследования, связанные с применением октаэдральных силесквиоксанов, поскольку нанокomпозиты на их основе характеризуются повышенной термостойкостью, огнестойкостью, радиационной стойкостью и т.д. [11–13]. Такие свойства определяют их использование при получении полимерных электролитов для литиевых батарей [12], катализаторов [13], тонких Ленгмюровских пленок [14], материалов для создания искусственных сосудов [15] и т.д. ПОСС различной химической структуры, в том числе функционализированные, могут встраиваться в полимерные цепи, локально модифицируя структуру, и тем самым изменяя подвижность цепей полимерного материала, в результате чего существенно улучшаются механические, термические и другие физико-химические свойства полимерных систем.

До настоящего времени систематические

исследования по синтезу и изучению структуры и свойств нанокomпозитов на основе термостойких сетчатых полициануратов и ПОСС не проводились. Полицианураты (ПЦ) относятся к классу термоактивных полимеров и привлекают внимание многих исследователей благодаря ряду ценных физико-химических свойств, объединяющих высокие термостойкость и температуру стеклования с высокой адгезией к различным поверхностям (металлам, угле- и стекловолкну), гидрофобностью, химической стойкостью и низкими диэлектрическими потерями в широком температурном диапазоне. Благодаря такому комплексу свойств ПЦ-сетки являются очень перспективными в качестве высокоэффективных адгезивов, герметиков, полимерных матриц для композиционных материалов [16]. Ранее, в работах [17–23], было показано, что в нанокomпозитах на основе ПЦ и ПОСС, содержащих реакционноспособные эпоксидные группы, благодаря химическому взаимодействию между цианатными (в ПЦ-сетке) и эпоксидными (в эпокси-ПОСС) группами, формируется гибридная органо-неорганическая сетка с переменной плотностью сшивки ПЦ-составляющей, в результате чего конечный наноматериал характеризуется усиленными эксплуатационными свойствами по сравнению с индивидуальными ПЦ.

Таким образом, целью данной работы было создание новых органо-неорганических нанокomпозитов на основе термостойких сетчатых ПЦ и эпокси-ПОСС, и исследование влияния количества алифатических эпоксидных групп в эпокси-ПОСС, а также содержания нанонаполнителя на химическую структуру и вязкоупругие характеристики синтезированных нанокomпозитов.

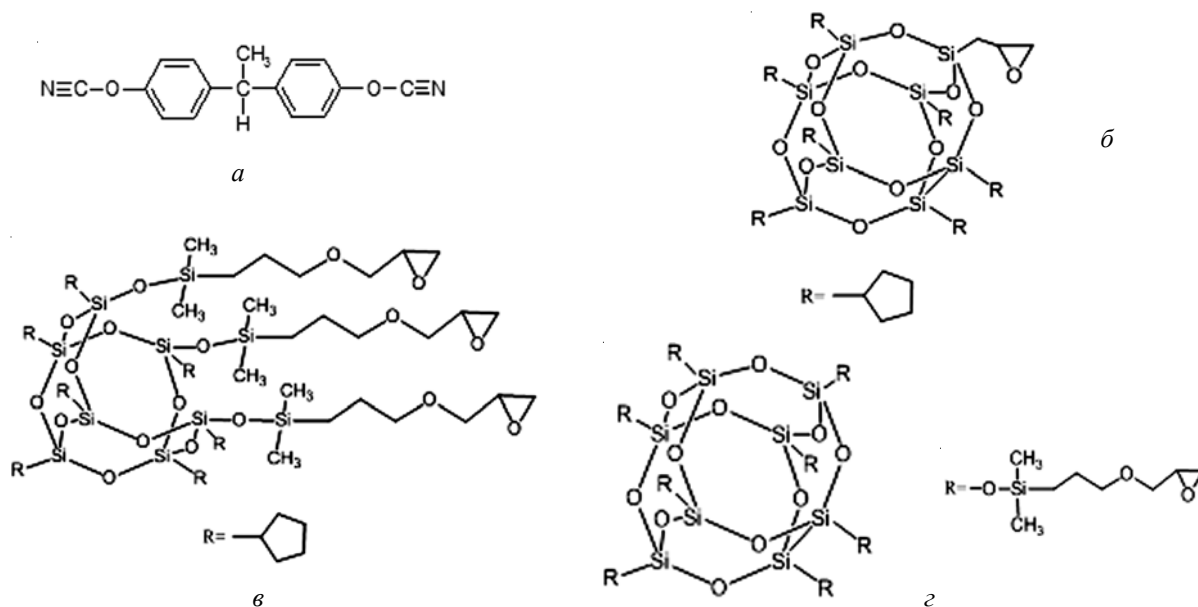


Рис. 1. Структурные формулы исходных компонентов: ДЦБЕ (а); ПСС-ГГ (б); ТЭ-ПОСС (в); Окта-ПСС (г)

**Экспериментальная часть.**

В данной работе для синтеза ПЦ-матрицы использовали дициановый эфир бисфенола Е (ДЦБЕ), представляющий собой прозрачную переохлажденную жидкость светло-желтого цвета. ДЦБЕ, коммерческий продукт марки Primaset LECy, был предоставлен для исследований компанией LONZA (Швейцария). В качестве наполнителей были использованы следующие три типа эпокси-ПОСС: с одной, тремя и восемью функциональными эпоксидными группами, соответственно, ПСС-глицидил-гептациклопентил (ПСС-ГГ), три[(эпоксипропокси-пропил)диметилсилокси]-ПОСС (ТЭ-ПОСС), и окта[(3-глицидилоксипропил)диметилсилокси]-ПСС (Окта-ПСС), (Sigma-Aldrich). Размер сферических кубиков в эпокси-ПОСС составлял 1–3 нм. Структурные формулы исходных реагентов представлены на рис. 1. Все компоненты были использованы без дополнительной очистки.

Синтез нанокompозитов проводили в три стадии. На первой стадии ДЦБЕ тщательно смешивали с эпокси-ПОСС в течение 40 мин при температуре 120 °С с целью создания условий для химического взаимодействия между эпоксидными группами эпокси-ПОСС и цианатными группами формирующейся ПЦ-сетки. На второй стадии осуществляли отверждение в динамическом режиме нагрева образцов в диапазоне температур от  $T_{\text{нач}} = 120$  °С до  $T_{\text{кон}} = 300$  °С, синтез проводили в течение 5 ч. На третьей стадии проводили доотверждение полученных образцов нанокompозитов при температуре 300 °С в течение 1 ч для достижения максимальной конверсии цианатных групп. Содержание ПСС-ГГ, ТЭ-ПОСС и Окта-ПСС в синтезированных нанокompозитах варьировали от 2 до 10 % мас.

Химическую структуру синтезированных образцов исследовали методом Фурье ИК-спектроскопии с использованием спектрометра "Bruker Tensor 27 DTGS". Химическое взаимодействие между цианатными группами ДЦБЕ и эпоксидными группами эпокси-ПОСС, а также кинетику реакции полициклотримеризации ДЦБЕ и её зависимости от типа использованного

эпокси-ПОСС изучали на модельных смесях состава ДЦБЕ/эпокси-ПОСС = 50/50 % мас. при температуре 150 °С. Степень конверсии ОСN-групп рассчитывали по высоте полосы поглощения при  $\sim 2270$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующей вибрационным колебаниям цианатных групп. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения  $\text{CH}_3$ -групп при  $\sim 2968$   $\text{см}^{-1}$ .

Вязкоупругие свойства полученных нанокompозитов исследовали методом ДМТА (метод деформации растяжения), используя релаксометр "TA Instrument Q800". Исследование образцов проводили путем их линейного нагрева в интервале температур от 25 до 400 °С со скоростью 4 °С/мин при частотах: 0,3; 1,0; 3,0; 10,0; 20,0 и 30,0 Гц.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания по стандартной методике.

**Результаты исследования и их обсуждение.**

На рис. 2 приведены ИК-спектры с Фурье преобразованием исходных модельных смесей ДЦБЕ/ПСС-ГГ (рис. 2а, кривая 1), ДЦБЕ/ТЭ-ПОСС (рис. 2б, кривая 1) и ДЦБЕ/Окта-ПСС (рис. 2в, кривая 1), и прогретых при температуре 150 °С в течение 0,5, 1 и 2 ч (рис. 2а–в, кривые 2–4 соответственно). Сравнительный анализ этих спектров показал, что прогрев смеси ДЦБЕ/Окта-ПСС при температуре 150 °С в течение 0,5 ч приводит к резкому уменьшению интенсивности оптической плотности полосы цианатных групп ДЦБЕ при 2266–2237  $\text{см}^{-1}$ . В то же время появляются новые интенсивные пики при 1568 и 1370  $\text{см}^{-1}$ , а также пик при 1680  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которого растет с увеличением длительности прогрева смеси ДЦБЕ/Окта-ПСС (рис. 2в). Появление этих трех полос на ИК-спектрах поглощения указывает на то, что реакции полициклотримеризации (схема 1) и химического взаимодействия цианатных групп ДЦБЕ с эпоксидными группами эпокси-ПОСС (схема 2) в смеси протекают только при нагревании. Так, полоса поглощения при  $\nu \sim 1568$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям триазинового цикла, а полоса с максимумом при  $\nu \sim 1370$   $\text{см}^{-1}$  вызвана поглощением  $-\text{O}-\text{C}=\text{N}$ -фрагментов в циануратах (схема 1) [24]. Установлено, что

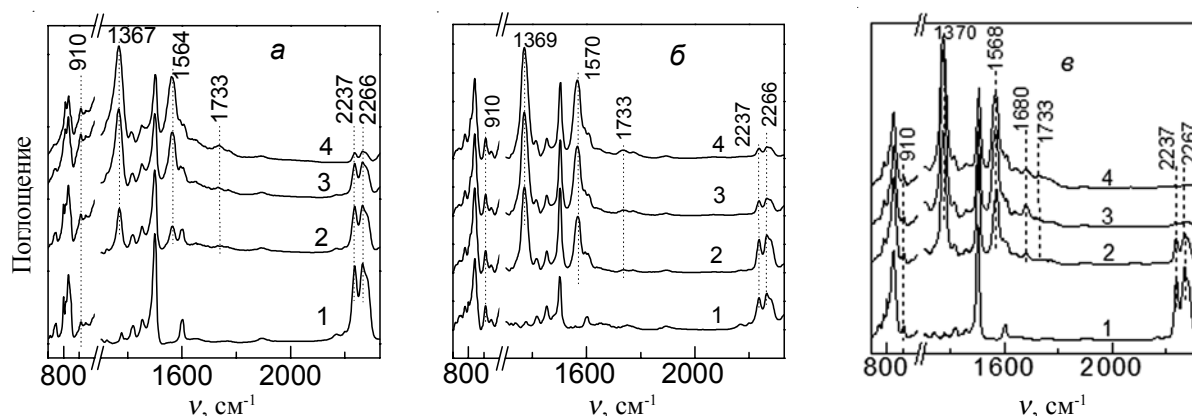
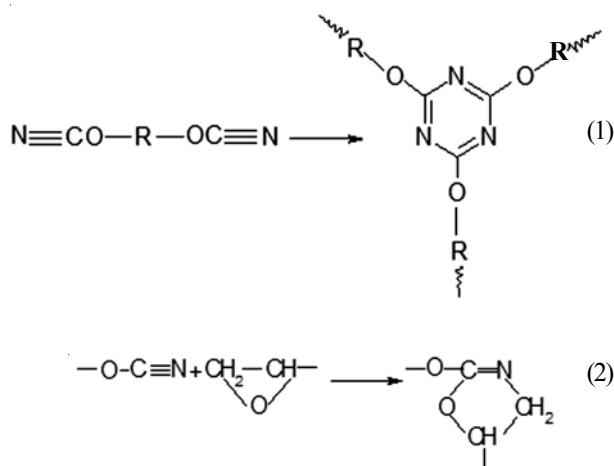


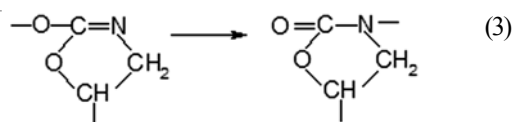
Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров модельных ДЦБЕ/эпокси-ПОСС (50/50 % мас.) смесей, содержащих эпокси-ПОСС: ПСС-ГГ (а); ТЭ-ПОСС (б) и Окта-ПСС (в). Время реакции при  $T = 150$  °С: 0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 2,0 ч (4)

появление полосы при  $\nu \sim 1680 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлено валентными колебаниями  $\nu(\text{C}=\text{N})$  [24], а авторы работы [25] приписывают ее колебаниям  $\text{C}=\text{N}$ -связи оксазолинового цикла (схема 2).



Прогревание образцов при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0,5–2,0 ч приводит к значительному уменьшению интенсивности полос валентных колебаний цианатных групп. После 2 ч прогрева при указанной температуре эта полоса полностью исчезает только для композиций, содержащих Окта-ПСС. При этом увеличивается оптическая плотность полос поглощения при  $1566$  и  $1370 \text{ см}^{-1}$  (образование циануратных циклов в результате реакции полициклотримеризации ДЦБЕ). Аналогичные изменения были зафиксированы для модельных смесей ДЦБЕ/ПСС-ГГ и ДЦБЕ/ТЭ-ПОСС (рис. 2а и б соответственно).

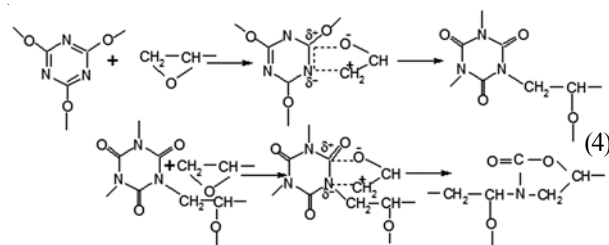
После прогрева композиций ДЦБЕ/ПСС-ГГ, ДЦБЕ/ТЭ-ПОСС и ДЦБЕ/Окта-ПСС (рис. 2 а–в, кривые 4) в течение 2 ч при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  интенсивность полосы при  $1680 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям оксазолинового цикла, несколько снижается и появляется полоса с максимумом при  $1733 \text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о перегруппировке оксазолиновых циклов в оксазолидиноновые по схеме [26, 27]:



Таким образом, при прогреве смесей ДЦБЕ с эпокси-ПОСС на спектрах появляются полосы при  $1370$  и  $1568 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям циануратных циклов, образующихся в результате циклотримеризации ДЦБЕ [16], а также при  $1680$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о химическом взаимодействии между эпоксидными и цианатными группами компонентов.

Для композиций ДЦБЕ/Окта-ПСС наблюдается полное исчерпание цианатных групп уже после 1 ч прогрева при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . На этой стадии завершено формирование циануратных (схема 1) и

оксазолиновых циклов (схема 2). Одновременно с вышеуказанной реакцией возможно протекание последовательной трансформации циануратных циклов в изоциануратные, а затем – в оксазолидиноновые за счет взаимодействия изоциануратных циклов с избытком эпоксидных групп по схеме [26, 27]:



Данные рис. 3 подтверждают выше приведенные выводы. Видно, что конверсия цианатных групп при формировании ПЦ/эпокси-ПОСС нанокомпозитов существенно выше в сравнении с индивидуальным ПЦ, что указывает на каталитический эффект эпокси-ПОСС на процесс полициклотримеризации ДЦБЕ. Установлено, что скорость формирования циануратных циклов, а также конечная конверсия цианатных групп выше для системы ДЦБЕ/Окта-ПСС в сравнении с ДЦБЕ/ПСС-ГГ и ДЦБЕ/ТЭ-ПОСС. Этот эффект был обнаружен нами впервые и запатентован [28].

Таким образом, проведенные ИК-спектральные исследования показали, что в выбранных нами условиях происходят параллельно реакция полициклотримеризации индивидуального ДЦБЕ с образованием ПЦ-сетки, а также взаимодействие цианатных групп ДЦБЕ с эпоксидными группами эпокси-ПОСС. Следует отметить, что при формировании ПЦ/ПСС-ГГ, ПЦ/ТЭ-ПОСС и ПЦ/Окта-ПСС нанокомпозитов в

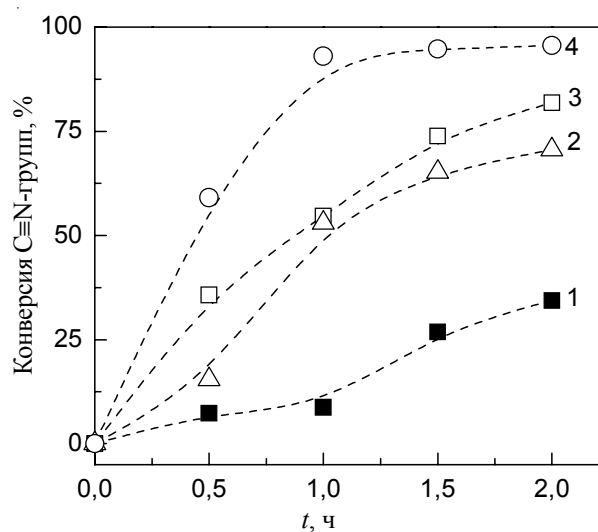


Рис. 3. Кинетические кривые (по данным ИК-спектроскопии) образования сетчатого ПЦ (1), а также ПЦ в присутствии 50 % мас.: ТЭ-ПОСС (2), ПСС-ГГ (3) или Окта-ПСС (4)

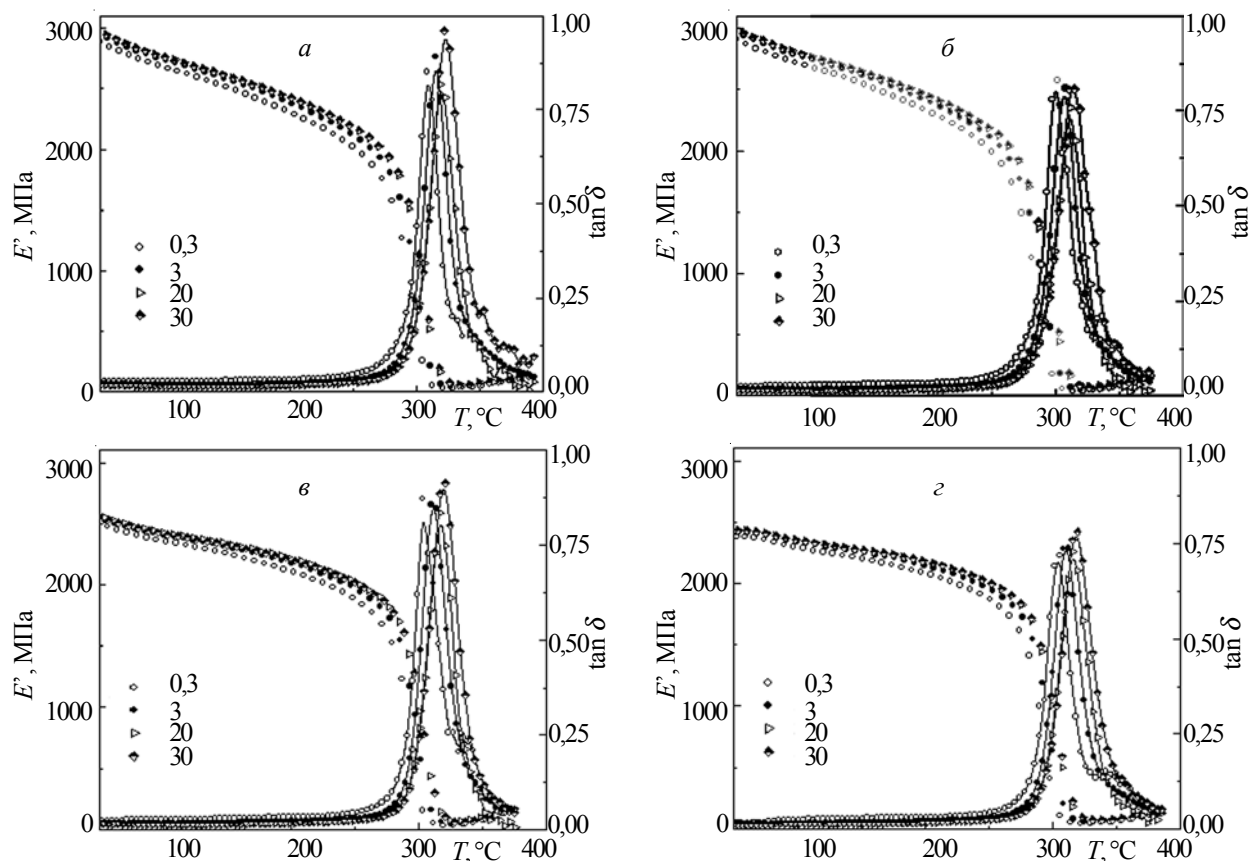


Рис. 4. Температурные зависимости  $E'$  и  $\tan \delta$  при разной частоте (указано на рисунке) ПЦ/ПСС-ГГ нанокompозитов, содержащих ПСС-ГГ: 0 (а); 2 (б); 5 (в) и 10 % мас. (з)

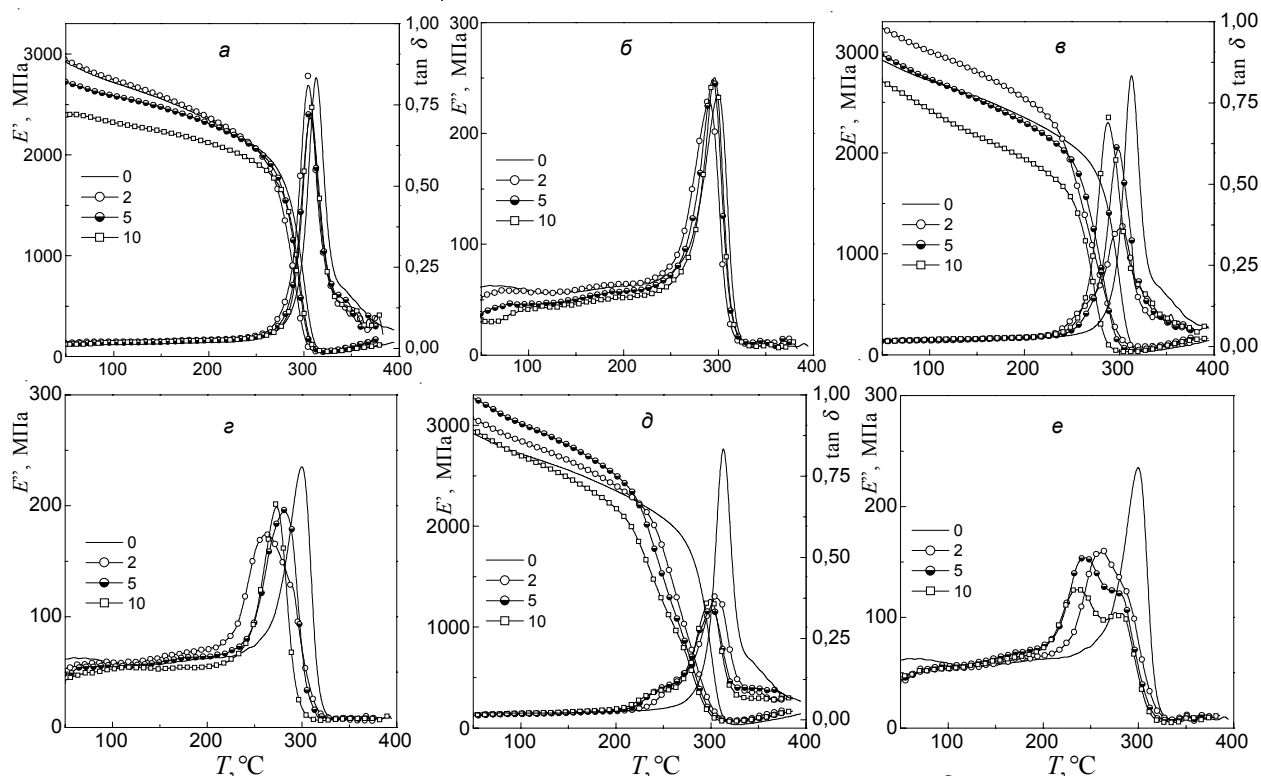


Рис. 5. Температурные зависимости (при частоте 1 Гц) модуля упругости и  $\tan \delta$  (а, в, д) и модуля потерь (б, з, е) для нанокompозитов: ПЦ/ПСС-ГГ (а, б); ПЦ/ТЭ-ПОСС (в, з) и ПЦ/Окта-ПСС (д, е). Содержание эпокси-ПОСС (% мас.) указано на рисунке



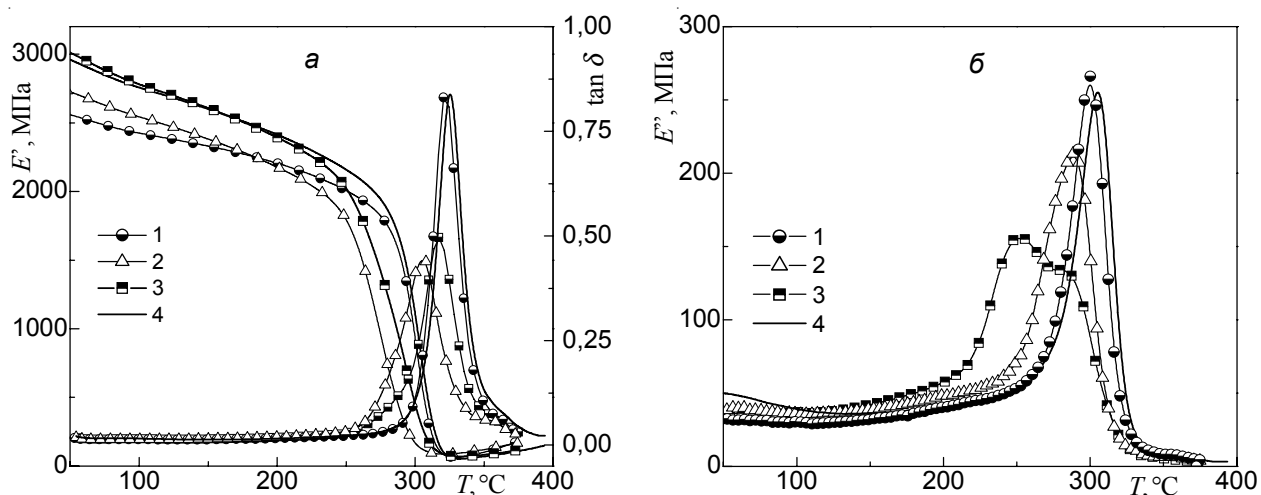


Рис. 6. Температурные зависимости (при частоте 10 Гц) модуля упругости и  $\tan \delta$  (а), модуля потерь (б) для нанокompозитов, содержащих 5 % мас. эпокси-ПОСС: ПСС-ГГ (1); ТЭ-ПОСС (2); Окта-ПСС (3); индивидуальный ПЦ (4)

результате реакции цианатных и эпоксидных групп образуются оксазолиновые и оксазолидиноновые циклы. Кроме того, для последних систем превращение цианатных групп ДЦБЕ после 2-х часов прогрева при температуре 150 °C составило ~ 97 %, что, вероятно, обусловлено наличием наибольшего количества эпоксидных групп в Окта-ПСС в сравнении с ПСС-ГГ и ТЭ-ПОСС. Поэтому, в данном случае, исчерпание цианатных групп происходит быстрее, поскольку они расходуются не только на формирование ПЦ-сетки, но и на реакцию с эпоксидными группами эпокси-ПОСС, что проявляется более интенсивным пиком при 1680  $\text{cm}^{-1}$  на ИК-спектре (рис. 2в). Для образцов состава ДЦБЕ/ПСС-ГГ и ДЦБЕ/ТЭ-ПОСС непрореагировавшие цианатные группы по данным ИК-спектроскопии остались даже после последней стадии их прогрева.

На рис. 4–6 приведены типичные температурные зависимости модуля упругости ( $E'$ ) и интенсивности максимумов ( $\tan \delta$ ) для индивидуальной ПЦ-сетки и нанокompозитов состава ПЦ/ПСС-ГГ, ПЦ/ТЭ-ПОСС и

ПЦ/Окта-ПСС в зависимости от содержания данных эпокси-ПОСС в образцах (рис. 4, 5) и содержания в них эпоксидных групп (рис. 6).

Из полученных ДМТА данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, для всех исследованных образцов состава ПЦ/эпокси-ПОСС наблюдается существенное влияние содержания и типа нанонаполнителя на вязкоупругие характеристики синтезированных нанокompозитов (табл. 1–3). Это проявляется в изменении величин  $E'$ , интенсивности максимумов  $\tan \delta$  (табл. 1), температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) (табл. 2) и кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) процесса стеклования ПЦ-матрицы (табл. 3). Все указанные изменения свидетельствуют о существенных различиях в структуре образующейся гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки в зависимости от типа используемого эпокси-ПОСС и количества в них реакционноспособных групп. При этом молекулы эпокси-ПОСС могут прививаться (при наличии одной эпоксидной группы, ПСС-ГГ) или встраиваться (при наличии трех или восьми эпоксидных

Таблица 1. Влияние содержания и типа нанонаполнителя в ПЦ/эпокси-ПОСС нанокompозитах на величину модуля упругости, интенсивность релаксационного максимума  $\tan \delta(h_{\tan \delta(\max)})$  и плотность образцов

| Состав образца | Содержание эпокси-ПОСС, % мас. | Модуль упругости ( $E'$ ), МПа ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\nu = 1 \text{ Гц}$ ) | $h_{\tan \delta(\max)}$ ( $\nu = 1 \text{ Гц}$ ) | Плотность ( $\rho$ ), $\text{г/см}^3$ |
|----------------|--------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| ПЦ             | 0                              | 2710   | 0,865  | 1,238                                 |
| ПЦ / ПСС-ГГ    | 2                              | 2742   | 0,839  | 1,248                                 |
|                | 5                              | 2584   | 0,721  | 1,245                                 |
|                | 10                             | 2319   | 0,742  | 1,242                                 |
| ПЦ / ТЭ-ПОСС   | 2                              | 3003   | 0,369  | 1,249                                 |
|                | 5                              | 2735   | 0,613  | 1,240                                 |
|                | 10                             | 2422   | 0,705  | 1,235                                 |
| ПЦ / Окта-ПСС  | 2                              | 2840   | 0,380  | 1,243                                 |
|                | 5                              | 3018   | 0,341  | 1,239                                 |
|                | 10                             | 2693   | 0,378  | 1,237                                 |

Таблица 2. Влияние содержания и типа нанонаполнителя в ПЦ/эпокси-ПОСС нанокомпозитах на величину температуры стеклования ПЦ-матрицы

| Состав образца | Содержание эпокси-ПОСС, % мас. | Температура стеклования ( $T_{ст}$ ), °С (при $E''_{max}$ ) |          |          |          |          |          |
|----------------|--------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|                |                                | 0,3 Гц  | 1 Гц     | 3 Гц     | 10 Гц    | 20 Гц    | 30 Гц    |
| ПЦ             | 0                              | 297   | 300      | 303      | 307      | 307      | 306      |
| ПЦ / ПСС-ГГ    | 2                              | 285   | 292      | 292      | 296      | 299      | 299      |
|                | 5                              | 296   | 298      | 300      | 304      | 305      | 305      |
|                | 10                             | 290   | 296      | 300      | 302      | 303      | 305      |
| ПЦ / ТЭ-ПОСС   | 2                              | 261   | 260      | 267      | 271      | 278      | 274      |
|                | 5                              | 274   | 281      | 285      | 288      | 292      | 292      |
|                | 10                             | 270   | 272      | 276      | 280      | 283      | 283      |
| ПЦ / Окта-ПСС  | 2                              | 261   | 264      | 264      | 271      | 271      | 272      |
|                | 5                              | 238; 270  | 244; 276 | 248; 280 | 252; 279 | 255; 279 | 259; 283 |
|                | 10                             | 230; 277  | 236; 276 | 243; 279 | 251; 283 | 254; 282 | 254; 282 |

Таблица 3. Влияние содержания и типа нанонаполнителя в ПЦ/эпокси-ПОСС нанокомпозитах на величину кажущейся энергии активации

| Состав образца | Содержание эпокси-ПОСС, % мас. | Кажущаяся энергия активации ( $E_a$ ), кДж/моль | Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) |
|----------------|--------------------------------|---|----------------------------------|
| ПЦ             | 0                              | 137   | 0,93                             |
| ПЦ / ПСС-ГГ    | 2                              | 110   | 0,99                             |
|                | 5                              | 109   | 0,99                             |
|                | 10                             | 101   | 0,95                             |
| ПЦ / ТЭ-ПОСС   | 2                              | 102   | 0,99                             |
|                | 5                              | 101   | 0,99                             |
|                | 10                             | 102   | 0,99                             |
| ПЦ / Окта-ПСС  | 2                              | 116   | 0,98                             |
|                | 5                              | 64; 104   | 0,98; 0,99                       |
|                | 10                             | 47; 87  | 0,99; 0,99                       |

групп, ТЭ-ПОСС и Окта-ПСС соответственно) в структуру формирующейся гибридной сетки. Отметим, что чем больше содержание эпокси-ПОСС, тем больше цианатных групп будет вступать с ними в реакцию при формировании гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки, приводя к образованию линейных фрагментов между узлами сетки и существенному изменению ее густоты, регулярности строения и повышению дефектности. Следовательно, при синтезе ПЦ/эпокси-ПОСС нанокомпозитов в полициануратной матрице формируются микрофазы гибридного состава с разным содержанием привитого или химически встроенного эпокси-ПОСС, т.е. с различной подвижностью кинетических сегментов макромолекул. Это подтверждается присутствием высокотемпературного плеча на зависимостях  $\tan \delta = f(T)$  в интервале температур  $\sim 335\text{--}370$  °С (рис. 5а, в), низкотемпературного плеча на зависимостях  $\tan \delta = f(T)$  в температурном диапазоне  $\sim 220\text{--}265$  °С (рис. 5д) и появлением дополнительного релаксационного перехода на зависимостях  $E'' = f(T)$  (рис. 5е).

Во-вторых, при  $T \leq 100$  °С, т.е. в области температур, где образцы находятся в стеклообразном состоянии, для большинства нанокомпозитов, содержащих 2–5 % мас. нанонаполнителя, наблюдается повышение значений  $E'$  на 25–308 МПа в зависимости от состава

и типа эпокси-ПОСС (табл. 1). Известно, что повышение значений  $E'$  связывают с повышением густоты сетки физических или химических связей. Мы полагаем, что, несмотря на отмеченное выше повышение дефектности гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки (в сравнении с индивидуальной ПЦ), присутствующие сферические частички ПОСС размером 1–3 нм (рис. 1) при  $T \leq 100$  °С препятствуют подвижности кинетических сегментов макромолекул, т.е. играют роль дополнительных физических узлов сшивки. Очевидно, с этим связано повышение плотности исследуемых образцов (табл. 1). Однако, следует отметить, что в образцах с содержанием 10 % мас. эпокси-ПОСС, значения  $E'$  во всем интервале температур ниже в сравнении с образцами индивидуального ПЦ и образцами нанокомпозитов других составов. Следовательно, повышение содержания нанонаполнителя до 10 % мас. является нецелесообразным из-за значительного повышения дефектности структуры гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки. Закономерно, у образцов, содержащих 10 % мас. эпокси-ПОСС, зафиксировано снижение их плотности (табл. 1).

В-третьих, установлено, что повышение в образцах нанокомпозитов содержания эпокси-ПОСС от 2 до 10 % мас. приводит, как правило, к снижению  $\tan \delta$  и уменьшению величины  $T_{ст}$  (рис. 4–6, табл. 1, 2).

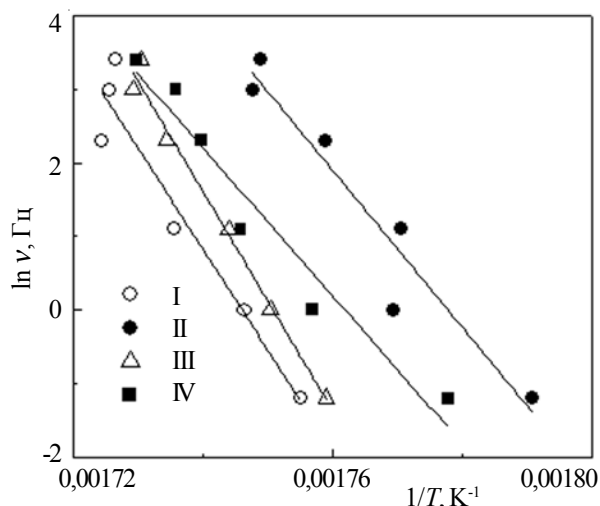


Рис. 7. Типичные Аррениусовские кривые процесса стеклования ПЦ-матрицы в ПЦ/ПОСС-ГГ нанокompозитах, содержащих 0 (1); 2 (2); 5 (3) и 10 % мас. (4) нанонаполнителя

Уменьшение величины  $T_{ст}$  при повышении содержания в нанокompозитах эпокси-ПОСС обусловлено повышением дефектности формирующейся ПЦ-матрицы, очевидно, за счет увеличения доли гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки. Снижение  $\tan \delta$  (в сетчатых полимерах это связывают с увеличением густоты шивки сетки), наблюдаемое при повышении концентрации эпокси-ПОСС, мы объясняем тем, что повышение доли сферических частиц нанонаполнителя в системе обуславливает появление дополнительных стерических препятствий, которые уменьшают амплитуду пространственной подвижности кинетических сегментов макромолекул ПЦ- и гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сеток. Более того, при повышении концентрации ПОСС до 5–10 % мас. снижение регулярности ПЦ-сетки компенсируется наличием самих частиц ПОСС, встроенных в полимерную сетку как дополнительных узлов шивки, что и приводит к увеличению  $T_{ст}$  гибридного материала.

Нами были проведены расчеты кажущейся  $E_a$  процесса стеклования (размораживания подвижности макромолекул) для индивидуальной ПЦ-сетки и синтезированных нанокompозитов. Для этого были построены соответствующие графики в Аррениусовских координатах  $\ln F = f(1/T)$  (где  $F$  – частота,  $T$  – температура в градусах Кельвина) [29]. Тангенс угла наклона каждой полученной прямой равен  $-E_a/R$  (где  $R$  – универсальная газовая постоянная). Расчеты были проведены с использованием программы Microsoft Excel, при этом по экспериментальным данным были определены линии трендов и проведена линейная аппроксимация полученных данных по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением:  $y = mx + b$  (где  $m$  – тангенс угла наклона прямой;  $b$  – координата пересечения линии тренда оси абсцисс).

На рис. 7 приведены типичные Аррениусовские прямые, полученные для нанокompозитов состава ПЦ/ПОСС-ГГ, аналогичные зависимости были получены для всех других синтезированных образцов (данные не приводятся). Линейный характер функции  $\ln F = f(1/T)$  свидетельствует об отсутствии температурной зависимости  $E_a$ . Рассчитанные величины  $E_a$  и значения коэффициента корреляции ( $R^2$ ) приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что процесс расстекловывания индивидуальной ПЦ-сетки требует достаточно высокой энергии активации ( $E_a = 137$  кДж/моль), однако, когда ее формирование происходит в присутствии ПОСС, то для большинства исследованных образцов существенно снижается величина  $E_a$ . Полученные результаты мы связываем как с формированием более дефектной гибридной ПЦ/эпокси-ПОСС сетки (в сравнении с индивидуальной сетчатой ПЦ), так и с каталитическим эффектом эпокси-ПОСС на процесс полициклотримеризации ДЦБЕ. Последнее важно с точки зрения возможного применения эпокси-ПОСС в качестве катализаторов при синтезе различных ПЦ/ПОСС нанокompозитов, что позволит снизить температуру их синтеза. Следует отметить, что ранее в работе [30], нами было установлено, что все синтезированные ПЦ/эпокси-ПОСС нанокompозиты относятся к классу термостойких полимерных материалов.

#### Выводы.

Таким образом, методом *in situ* реакционного формирования синтезированы органо-неорганические нанокompозиты на основе термостойких полициануратов, (ПЦ), наполненных эпоксифункционализованными полиэдральными олигомерными силсесквиоксанами, эпокси-ПОСС, содержащими различное количество оксидных групп, и исследованы закономерности формирования, а также химическая структура и вязкоупругие свойства нанокompозитов в зависимости от содержания и типа используемых ПОСС. Методом Фурье ИК-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза образцов происходит химическая прививка частиц наполнителя к формирующейся ПЦ-сетке путем взаимодействия между оксидными группами эпокси-ПОСС и цианатными группами ДЦБЕ с образованием оксазолиновых и/или оксазолидиноновых циклов. Подтвержден каталитический эффект эпокси-ПОСС на кинетику процесса полициклотримеризации ДЦБЕ и формирования ПЦ-матрицы. Методом динамического механического термического анализа (ДМТА) установлено влияние содержания и типа нанонаполнителя на вязкоупругие свойства и микрофазовую структуру синтезированных нанокompозитов. Показано, что формирование гибридных фрагментов в ПЦ/эпокси-ПОСС сетке приводит к некоторому разупорядочению сетчатой структуры ПЦ-матрицы, что повышает подвижность кинетических сегментов ее макромолекул и, соответственно, способствует уменьшению величины кажущейся энергии активации



процесса стеклования и некоторому снижению величины температуры стеклования. При увеличении содержания эпокси-ПОСС в нанокompозитах от 2 до 10 % мас. негативный эффект уменьшения плотности полимерной сетки частично компенсируется увеличением содержания частиц ПОСС, химически встроенных в структуру ПЦ-сетки, как дополнительных неорганических узлов шивки, и температура стеклования возрастает. Зафиксировано существенное повышение величины модуля упругости для ряда образцов нанокompозитов, содержащих 2 и 5 % мас. эпокси-ПОСС. Выявленные закономерности могут стать основой для

регулирования структуры и свойств органо-неорганических ПЦ/ПОСС нанокompозитов, что позволит значительно расширить возможности создания наноматериалов с улучшенным и регулируемым комплексом физико-механических свойств.

*Авторы выражают искреннюю благодарность за частичную финансовую поддержку данной работы в рамках проекта международного сотрудничества CNRS (France) – НАНУ (Украина) № 24005 (2010-2011) и проекта ДЦ НТП «Нанотехнології та наноматеріали» № 6.22.3.31 (2010-2014).*

## Литература

- Kickelbick G. // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, N 1. – P. 83-114.
- Frye C.L., Collins W.T. // *J. Americ. Chem. Soc.* – 1970. – **92**, N 19. – P. 5586-5588.
- Liu Y., Zheng S., Nie K. // *Polymer.* – 2005. – **46**, N 25. – P. 12016-12025.
- Liu H., Zhang W., Zheng S. // *Polymer.* – 2005. – **46**, N 1. – P. 157-165.
- Choi J., Yee A.F., Laine R.M. // *Macromolecules.* – 2003. – **36**, N 15. – P. 5666-5682.
- Joshi M., Butola B.S. // *J. Macromol. Sci. Part C., Polym. Rev.* – 2004. – **44**, N 4. – P. 389-410.
- Abe Y., Gunji T. // *Progr. Polym. Sci.* – 2004. – **29**. – P. 149-182.
- Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // *Полімер. журн.* – 2005. – **27**, №1. – С. 3-12.
- Bliznyuk V.N., Tereshchenko T.A., Gumenna M.A., Gomza Yu P., Shevchuk A.V., Klimenko N.S., Shevchenko V.V. // *Polymer.* – 2008. – **49**, N 9. – P. 2298-2305.
- Гомза Ю.П., Близняк В.Н., Гуменная М.А., Шевчук А.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // *Доп. НАН України.* – 2008. – № 10. – С. 142-145.
- Phillipps S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J. // *Current opinion in solid state and materials science.* – 2004. – **8**, N 1. – P. 21 – 29.
- Zhang H., Kulkarni S., Wunder S.L. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – **153**, N 2. – P. A239-A248.
- He F.-A., Zhang L.-M. // *Nanotechnology.* – 2006. – **17**, N 24. – P. 5941-5946.
- Hosaka N., Torikai N., Otsuka H. // *Langmuir.* – 2007. – **23**, N 2. – P. 902-907.
- Kannan R.Y., Salacinski H.J., De Groot J. // *Biomacromolecules.* – 2006. – **7**, N 1. – P. 215-22.
- Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties / A. Fainleib (Ed.). – New York: Nova Science Publishers, 2011. – ISBN-13: 9781608769070.
- Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J.H., Pittman C.U. // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**, N 2. – P. 301-312.
- Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U. // *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.* – 2005. – **15**, N 4. – P. 541-553.
- Kourkoutsaki Th., Logakis E., Kroutilova I., Matejka L., Nedbal J., Pissis P. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – **113**, N 4. – P. 2569-2582.
- Zhang Z., Liang G., Wang X. // *Polym. Int.* – 2014. – **63**, N 3. – P. 552-559.
- Lu T., Liang G., Guo Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – **101**. – P. 3652-3658.
- Pittman C., G.-Z. Li, Ni H. // *Macromol. Symp.* – 2003. – **196**. – P. 301-325.
- Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P. // *Macromol. Symp.* – 2012. – **316**. – P. 90-96.
- Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy: Practical.* – San Francisco: Holden-Day Inc., 1962. – 233 с.
- Файнлейб А.М., Шанталій Т.А., Сергеева Л.М. // *Пласт. массы.* – 1995. – № 1. – С. 16-18.
- Коришак В., Панкратов В., Комарова Л., Френкель Ц., Файнлейб А., Виноградова С. // *Известия АН СССР, Химия.* – 1983. – № 10. – С. 2369-2373.
- Semenovych H.M., Fainleib O.M., Slinchenko O.A., Brovko O.O., Sergeeva L.M., Dubkova V.I. // *React. Funct. Polym.* – 1999. – **40**. – P. 281-288.
- Пат. 53555 Україна, МКВ<sup>7</sup> C08G, 73/00. Спосіб отримання поліціанурату / О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, Б. Юсеф, Ж.-М. Сатер, Д. Гранде. – Опубл. 11.10.2010. – Бюл. № 19.
- Li G., Lee-Sullivan P., Thring R.W. // *J. Therm. Anal. & Calorim.* – 2000. – **60**. – P. 377-390.
- Старостенко О.Н., Григор'єва О.П., Файнлейб А.М., Сатер Ж.-М., Юсеф В., Гранде Д. // *Полімер. журн.* – 2014. – **36**, № 3. – С. 233-244.

*Поступила в редакцію 9 апреля 2014 г.*

## Вплив епоксифункціоналізованих ПОСС на хімічну структуру та в'язкопружні властивості наноккомпозитів на основі сітчастих поліціануратів

О.П. Григор'єва<sup>1</sup>, О.М. Старостенко<sup>1</sup>, К.Г. Гусакова<sup>1</sup>, О.М. Файнлейб<sup>1</sup>, J.M. Saiter<sup>2</sup>, B. Youssef<sup>2,3</sup>, D. Grande<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>AMME-LECAP International Lab EA 4528 Universite de Rouen

76801 St. Et. du Rouvray, France

<sup>3</sup>INSA de Rouen, BP 08 Av. de l'Universite

76801, Saint Etienne du Rouvray, France

<sup>4</sup>Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne

94320, 2-8, rue Henri Dunant, Thiais, France

*Методом in situ реакційного формування синтезовані і досліджені органо-неорганічні наноккомпозити на основі термостійких сітчастих поліціануратів (ПЦ), наповнених епоксифункціоналізованими поліедральними олігомерними сілсесквіоксанами (епокси-ПОСС), що містять від однієї до восьми функціональних епоксидних груп. Методом Фур'є інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії вивчено кінетику хімічних процесів, які відбуваються при in situ реакційному формуванні цих наноккомпозитів. Встановлено, що в процесі синтезу паралельно відбуваються реакція поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) з утворенням ПЦ-сітки і хімічна взаємодія ціанатних груп ДЦБЕ з епоксидними групами епокси-ПОСС. Виявлено каталітичний ефект епокси-ПОСС на реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ. Встановлено, що швидкість формування ціануратних циклів, а також кінцева конверсія ціанатних груп залежать від вмісту реакційнодатних груп в епокси-ПОСС. Методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) встановлено вплив вмісту і типу нанопоповнювача на в'язкопружні властивості та мікрофазову структуру синтезованих наноккомпозитів. Показано, що введення 2–10 % мас. ПОСС у ПЦ, як правило, зумовлює формування гібридних фрагментів у ПЦ/епокси-ПОСС сітці, що призводить до незначного розупорядкування сітчастої структури ПЦ-матриці, сприяє підвищенню рухливості сегментів її макромолекул і, відповідно, зменшенню величини уявної енергії активації процесу склування та деякому зниженню величини температури склування. Зафіксовано істотне збільшення величини модуля пружності для ряду зразків наноккомпозитів, що містять 2 і 5 % мас. епокси-ПОСС.*

**Ключові слова:** *in situ* реакційне формування, полімерні наноккомпозити, епоксифункціоналізовані ПОСС, в'язкопружні властивості, енергія активації.

## Effect of epoxyfunctionalized POSS on chemical structure and viscoelastic properties of polycyanurate based nanocomposites

O.P. Grigoryeva<sup>1</sup>, O.N. Starostenko<sup>1</sup>, K.G. Guskova<sup>1</sup>, A.M. Fainleib<sup>1</sup>, J.M. Saiter<sup>2</sup>, B. Youssef<sup>2,3</sup>, D. Grande<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>AMME-LECAP International Lab EA 4528 Universite de Rouen

76801 St. Et. du Rouvray, France

<sup>3</sup>INSA de Rouen, BP 08 Av. de l'Universite

76801, Saint Etienne du Rouvray, France

<sup>4</sup>Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne

94320, 2-8, rue Henri Dunant, Thiais, France

*Organic-inorganic nanocomposites based on thermostable polycyanurate networks (PCNs) and epoxy functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with different content of epoxy groups were synthesized by the in situ reactive forming and characterized. The chemistry and kinetics of the DCBE/epoxy POSS blends curing process was monitored using FTIR spectroscopy technique. It was found that the polycyclotrimerization of the DCBE leading to PCN formation took place along with a co-reaction between cyanate groups of DCBE and epoxy groups of ECH-POSS resulting to oxazolidinone cycle formation. Catalytic effect of epoxy-POSS on polycyclotrimerization reaction of DCBE has been found. It has been established that velocity of cyanurate cycles formation as well as final cyanate groups conversion depend on content of reactive groups in epoxy-POSS. Influence of the nanofiller content and type on viscoelastic properties and microphase structure of the nanocomposites prepared has been studied using dynamical mechanical thermal analysis (DMTA). It is shown that loading 2-10 wt.% of epoxy-POSS into PCN leads to formation of hybrid fragments in PC/epoxy-POSS network inducing some disordering of PC-matrix network structure and enhancing chain segments mobility. Therewith, the values of glass transition apparent activation energy and glass transition temperatures have been decreased. A significant increase of elastic modulus value for nanocomposites containing 2 and 5 wt.% of epoxy-POSS has been fixed.*

**Keywords:** *in situ* reactive forming, polymer nanocomposites, epoxy-functionalized POSS, viscoelastic properties, activation energy.